

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

® Offenlegungsschrift

® DE 43 16 611 A 1

(2) Aktenzeichen:

P 43 16 611.3

Anmeldetag:

18. 5. 93

Offenlegungstag:

25. 11. 93

5 Int. Cl.5:

C 07 D 307/83

C 09 K 15/06 C 07 D 307/94 C 08 K 5/15 // C10M 129/68, C10N 30:10,D06M 13/228,C09K 15/12, 15/30,15/32,15/20, C09D 7/12,5/34,B01F 17/00,C07D 521/00, 251/00,249/18, C07C 59/52,51/353

DE 4

- (3) Unionspriorität: (2) (3) (3) (2) (2) (5) (92 CH 1652/92
- ① Anmelder: Ciba-Geigy AG, Basel, CH
- (74) Vertreter:

 Klingseisen, F., Dipl.-Ing.; Zumstein, F., Dipl.-Chem.
 Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 80331 München

(72) Erfinder:

Nesvadba, Peter, Dr., Marly, CH

- (Acyloxyphenyl)benzofuran-2-one als Stabilisatoren
- (I), Verbindungen der Formel

$$\begin{bmatrix} R_2 & R_5 & R_{10} & R_9 \\ R_3 & R_5 & R_7 & R_8 \end{bmatrix}$$
 (1)

worin R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₅-C₈-Cycloalkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy, Hydroxy, C₁-C₂₅-Alkanoyloxy, C₃-C₂₅-Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes $\rm C_3$ - $\rm C_{25}$ -Alkanoyloxy; $\rm C_6$ - $\rm C_9$ -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch $\rm C_1$ - $\rm C_{12}$ -Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen, worin $\rm R_{16}$ Wasserstoff oder $\rm C_1$ - $\rm C_8$ -Alkyl bedeutet, oder ferner die Reste $\rm R_2$ und $\rm R_3$ oder die Reste $\rm R_4$ und $\rm R_5$ zusammen mit den Kohlenstoffstomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, $\rm R_4$ zusätzlich-($\rm CH_2)_n$ - $\rm COR_{11}$ darstellt, worin n 0, 1 oder 2 ist, $\rm R_{11}$ Hydroxy,

$$[-0^{\circ} \frac{1}{r} M^{r+}],$$

bedeutet, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl derstellen, M ein r-wertiges Metallkation ist und r 1, 2 oder 3 bedeutet, R₇, R₈, R₈ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy bedeuten, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉ und R₁₀ Wasserstoff ist, und wenn R₃, R₅, R₈, R₇ und R₁₀ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2)

$$R_{12} - C - R_{13}$$
 $R_{13} - C - R_{13}$
 $R_{14} - C - R_{15}$
 $R_{15} - C - R_{15}$

bedeutet, worin R_2 . R_8 und R_9 die obige Bedeutung haben und R_1 wie unten für m=1 angegeben definiert ist und R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff,...

Beschreibung

3-(Acyloxyphenyl)benzofuran-2-one als Stabilisatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, enthaltend ein organisches Material, bevorzugt ein Polymer, und 3-(Acyloxyphenyl)benzofuran-2-one als Stabilisatoren, die Verwendung derselben zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau sowie neue 3-(Acyloxyphenyl)benzofuran-2-one.

Einzelne 3-(Hydroxyphenyl)benzofuran-2-one und 3-(Acetoxyphenyl)benzofuran-2-one wurden beispielsweise von M. H. Hubacher, J. Org. Chem. 24, 1949 (1959); J. Gripenberg et al, Acta Chemica Scandinavica 23, 2583 (1969); M. Auger et al, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 4024 und J. Morvan et al, Bull. Soc. Chim. Fr. 1979, II-575 beschrieben.

Die Verwendung von einigen Benzofuran-2-onen als Stabilisatoren für organische Polymere ist beispielsweise aus US-A-4,325,863; US-A-4,338,244 und EP-A-415 887 bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß eine ausgewählte Gruppe solcher Benzofuran-2-one sich besonders gut als Stabilisatoren für organische Materialien, die gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau empfindlich sind, eignen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Zusammensetzungen enthaltend

a) ein dem oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau unterworfenes organisches Material und b) mindestens eine Verbindung der Formel (1),

worin R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₂₅-Alkyl, C₇—C₉-Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁—C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C₁—C₄-Alkyl substituiertes C₅—C₈-Cycloalkyl; C₁—C₁₈-Alkoxy, Hydroxy, C₁—C₂₅-Alkanoyloxy, C₃—C₂₅-Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyloxy; C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen, worin R_{16} Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, R_4 zusätzlich $-(CH_2)_n-COR_{11}$ darstellt, worin n 0, 1 oder 2 ist, R_{11} Hydroxy,

$$[-0^{\circ} \frac{1}{r} M^{r+}],$$

C₁-C₁₈-Alkoxy oder

65

bedeutet, R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁—C₁₈-Alkyl darstellen, r-wertiges Metallkation ist und r 1, 2 oder 3 bedeutet, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Alkoxy bedeuten, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉ und R₁₀ Wasserstoff ist, und wenn R₃, R₅, R₆, R₇ und R₁₀ Wasserstoff sind, R₄ zusätzlich einen Rest der Formel (2)

$$R_{12} - C - R_{13}$$
 R_{10}
 R_{10}

bedeutet, worin R_2 , R_8 und R_9 die obige Bedeutung haben und R_1 wie unten für m=1 angegeben definiert ist und R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder Phenyl darstellen, m 1 oder 2 bedeutet, und wenn m 1 ist, R_1 Wasserstoff, C_1-C_{25} -Alkanoyl, C_3-C_{25} -Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes $C_3 - C_{25}$ -Alkanoyl; $C_6 - C_9$ -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl oder durch $C_1 - C_{12}$ -Alkyl substituiertes Benzoyl darstellt, R_{16} die obige Bedeutung hat und R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)

$$R_{2}$$
 R_{3}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{7}
 R_{8}
 R_{8}
 R_{10}
 R_{10}

bedeutet, worin R1, R2, R3, R4, R5, R7, R8, R9 und R10 die obige Bedeutung haben, und wenn m 2 ist,

45

50

bedeutet, worin R₁₇ eine direkte Bindung, C₁ - C₁₈-Alkylen, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes C_2-C_{18} -Alkylen; C_2-C_{18} -Alkenylen, C_2-C_{20} -Alkyliden, C_7-C_{20} -Phenylalkyliden, C_5-C_8 -Cycloalkylen, C_7-C_8 -Bicycloalkylen oder Phenylen darstellt, R_{16} die obige Bedeutung hat und R_6 Wasserstoff bedeutet.

Alkyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder Docosyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R2 und R4 ist beispielweise C1-C18-Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R4 ist C1-C4-Alkyl.

C7—C9-Phenylalkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, a-Methylbenzyl, a,a-Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl. Benzyl ist bevorzugt.

Durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise 0-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-butylphenyl, 2-Ethylphenyl oder 2,6-Diethylphenyl.

Unsubstituiertes oder durch $C_1 - C_4 - AIkyl$ substituiertes $C_5 - C_6$ -Cycloalkyl bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethyl-

cyclohexyl, tert-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl. Bevorzugt ist Cyclohexyl und tert-Butylcyclohexyl.

Alkoxy mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy,

Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy.

Alkanoyloxy mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formyloxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Butanoyloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Heptanoyloxy, Octanoyloxy, Nonanoyloxy, Decanoyloxy, Undecanoyloxy, Dodecanoyloxy, Tridecanoyloxy, Tetradecanoyloxy, Pentadecanoyloxy, Hexadecanoyloxy, Heptadecanoyloxy, Octadecanoyloxy, Eicosanoyloxy oder Docosanoyloxy.

Alkenoyloxy mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenoyloxy, 2-Butenoyloxy, 3-Butenoyloxy, Isobutenoyloxy, n-2,4-Pentadienoyloxy, 3-Methyl-2-butenoyloxy, n-2-Octenoyloxy, n-2-Dodecenoyloxy, iso-Dodecenoyloxy, Oleoyloxy, n-2-Octadecenoyloxy oder n-4-Octadecenoyloxy.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder

10

15

unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyloxy bedeutet beispielsweise CH_3-O-CH_2COO- , CH_3-S-CH_2COO- , $CH_3-NH-CH_2COO-$, $CH_3-N(CH_3)-CH_2COO-$, $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2COO-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_2O-CH_2COO-$, $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_3O-CH_2COO-$ oder $CH_3-(O-CH_2CH_2-)_4O-CH_2COO-$.

C6-C9-Cycloalkylcarbonyloxy bedeutet beispielsweise Cyclopentylcarbonyloxy, Cyclohexylcarbonyloxy, Cy-

cloheptylcarbonyloxy oder Cyclooctylcarbonyloxy. Cyclohexylcarbonyloxy ist bevorzugt.

Durch C₁—C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyloxy, 2,3-Dimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethylbenzoyloxy, 3,4-Dimethylbenzoyloxy, 3,5-Dimethylbenzoyloxy, 3,5-Dimethylbenzoyloxy, 2-Methyl-6-ethylbenzoyloxy, 4-tert-Butylbenzoyloxy, 2-Etyhlbenzoyloxy, 2,4,6-Trimethylbenzoyloxy, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyloxy oder 3,5-Di-tert-butylbenzoyloxy.

Alkanoyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Formyl, Acetyl, Propionyl, Butanoyl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl, Nonanoyl, Decanoyl, Undecanoyl, Dodecanoyl, Tridecanoyl, Tetradecanoyl, Pentadecanoyl, Hexadecanoyl, Heptadecanoyl, Octadecanoyl, Eicosanoyl oder Docosanoyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R₁ ist C₁—C₁₈-Alkanoyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R₁ ist ein in α -Stellung verzweigtes C₅—C₁₀-Alkanoyl. Speziell bevorzugte Bedeutung von R₁ ist Pivaloyl und 2,2-Dimethyloctanoyl.

Alkenoyl mit 3 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Propenoyl, 2-Butenoyl, 3-Butenoyl, Isobutenoyl, n-2,4-Pentadienoyl, 3-Methyl-2-butenoyl, n-2-Octenoyl,

n-2-Dodecenoyl, iso-Dodecenoyl, Oleoyl, n-2-Octadecenoyl oder n-4-Octadecenoyl.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder

40

45

unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyl bedeutet beispielsweise CH_3-O-CH_2CO- , CH_3-S-CH_2CO- , $CH_3-NH-CH_2CO-$, $CH_3-N(CH_3)-CH_2CO-$, $CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CO-$, CH_3-O-CH_2CO- , CH_3-O-CH_2CO- , CH_3-O-CH_2CO- , CH_3-O-CH_2CO- oder CH_3-O-CH_2CO- , CH_3-O-CH_2CO- . Bevorzugt ist Methoxyacetyl.

C₆—C₉-Cycloalkylcarbonyl bedeutet beispielsweise Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Cycloheptyl-

carbonyl oder Cyclooctylcarbonyl. Cyclohexylcarbonyl ist bevorzugt.

Durch $C_1 - C_{12}$ -Alkyl substituiertes Benzoyl bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylbenzoyl, 2,3-Dimethylbenzoyl, 2,4-Dimethylbenzoyl, 2,5-Dimethylbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl, 3,5-Dimethylbenzoyl, 2-Methyl-6-ethylbenzoyl, 4-tert-Butylbenzoyl, 2-Etyhlbenzoyl, 2,4,6-Trimethylbenzoyl, 2,6-Dimethyl-4-tert-butylbenzoyl oder 3,5-Di-tert-butylbenzoyl.

Alkylen mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methylen, Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Dodecamethylen oder Octadecamethylen. Bevorzugt ist C₁—C₈-Alkylen.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkylen bedeutet beispielsweise -CH₂-O-CH₂-, CH₂-S-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-, -CH₂-N(CH₃)-CH₂-, -CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂-)₃O-CH₂- oder -CH₂-(O-CH₂CH₂-)₄O-CH₂-.

Alkenylen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet beispielsweise Vinylen, Methylvinylen, Octenylethylen oder Dodecenylethylen. Bevorzugt ist C_2 — C_8 -Alkenylen.

Alkyliden mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet beispielsweise Ethyliden, Propyliden, Butyliden, Pentyliden, 4-Methylpentyliden, Heptyliden, Nonyliden, Tridecyliden, Nonadecyliden, 1-Methylethyliden, 1-Ethylpropyliden oder 1-Ethylpentyliden. Bevorzugt ist C_2-C_8 -Alkyliden.

Phenylalkyliden mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet beispielsweise Benzyliden, 2-Phenylethyliden oder 1-Phenyl-2-hexyliden. Bevorzugt ist C₇—C₉-Phenylalkyliden.

C₅—C₈-Cycloalkylen bedeutet eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit zwei freien Valenzen und mindestens einer Ringeinheit und ist beispielsweise Cyclopentylen, Cyclohexylen, Cyclohexylen oder Cyclooctylen. Bevorzugt ist Cyclohexylen.

C7-C8-Bicycloalkylen bedeutet beispielsweise Bicycloheptylen oder Bicyclooctylen.

Phenylen bedeutet beispielsweise 1,2-, 1,3 oder 1,4-Phenylen. 1,2- und 1,4-Phenylen sind bevorzugt.

Ein ein-, zwei- oder drei-wertiges Metallkation ist vorzugsweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Aluminium-Kation, beispielsweise Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ oder Al⁺⁺⁺.

Von Interesse sind Zusammensetzungen enthaltend Verbindungen der Formel (1), worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl, C_1-C_8 -Alkoxy, Hydroxy, C_1-C_{18} -Alkanoyloxy, C_3-C_{18} -Alkenoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, R_4 zusätzlich $-(CH_2)_n-COR_{11}$ bedeutet, und wenn m 1 ist, R_1 Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkanoyl, C_3-C_{18} -Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes C_3-C_{18} -Alkanoyl; C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl oder durch C_1-C_8 -Alkyl substituiertes Benzoyl darstellt, R_{16} die obige Bedeutung hat und wenn m 2 ist,

bedeutet, worin R₁₇ eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkylen, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes $C_2 - C_{12}$ -Alkylen, $C_2 - C_{12}$ -Alkenylen, $C_2 - C_{12}$ -Alkyliden, $C_7 - C_{12}$ -Phenylalkyliden, $C_5 - C_8$ -Cycloalkylen oder Phenylen darstellt und R_{16} die obige Bedeutung hat.

Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in Formel (1) mindestens zwei der Reste R2, R3, R4 und R5 für Wasserstoff stehen.

Bevorzugt sind auch Zusammensetzungen, worin in Formel (1) R3 und R5 Wasserstoff sind.

Bevorzugt sind ebenfalls Zusammensetzungen, worin in Formel (1) R_3 , R_5 , R_7 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 — C_4 -Alkyl sind, R_2 Wasserstoff oder C_1 — C_{18} -Alkyl bedeutet, R_4 Wasserstoff, C_1 — C_{12} -Alkyl, C_1 — C_8 -Alkoxy, Hydroxy oder —(C_1) darstellt, worin n 0, 1 oder 2 ist, R_{11} Hydroxy oder C_1 — C_{12} -Alkoxy bedeutet, und wenn m 1 ist, R_1 Wasserstoff, C_1 — C_{18} -Alkanoyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C_3 — C_{18} -Alkanoyl; oder C_3 — C_{18} -Alkenoyl bedeutet, und wenn m 2 ist,

darstellt, worin R_{17} $C_1 - C_8$ -Alkylen, $C_2 - C_8$ -Alkenylen, $C_2 - C_8$ -Alkyliden, $C_7 - C_9$ -Phenylaikyliden, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet.

Bevorzugt sind auch Zusammensetzungen, worin in Formel (1) R_2 Wasserstoff oder C_1-C_{14} -Alkyl bedeutet, R_3 und R_5 Wasserstoff darstellen, R_4 Wasserstoff, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder $-(CH_2)_n-COR_{11}$ bedeutet, worin n 2 ist und R_{11} Hydroxy darstellt, R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeuten, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 oder R_{10} Wasserstoff ist, m 1 ist und R_1 Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkanoyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C_3-C_8 -Alkanoyl; oder C_3-C_4 -Alkenoyl bedeutet und R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)

10

20

40

darstellt, worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ die obige Bedeutung haben.

Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in Formel (1) R_2 Wasserstoff oder C_1-C_{14} -Alkyl bedeutet, R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl ist, R_8 und R_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeuten, m 1 ist und R_1 C_1-C_{10} -Alkanoyl oder C_3-C_4 -Alkenoyl darstellt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) eignen sich zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen oxidativen, thermischen und/oder lichtinduzierten Abbau.

Beispiele für derartige Materialien sind:

20

25

30

35

40

45

50

55

65

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (VLDPE).

Polyolefine, d. h. Polymere von Monoolefinen, wie sie beispielhaft im vorstehenden Absatz erwähnt sind, insbesondere Polyethylen und Polypropylen, können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, insbesondere nach den folgenden Methoden:

a) radikalisch (gewöhnlich bei hohem Druck und hoher Temperatur).

b) mittels Katalysator, wobei der Katalysator gewöhnlich ein oder mehrere Metalle der Gruppe IVb, Vb, VIb oder VIII enthält. Diese Metalle besitzen gewöhnlich einen oder mehrere Liganden wie Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können frei oder auf Träger fixiert sein, wie beispielsweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können als solche in der Polymerisation aktiv sein, oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, wie beispielsweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa sind. Die Aktivatoren können beispielsweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich als Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen oder Single Site Katalysatoren (SSC) bezeichnet.

2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z. B. LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten- 1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat- Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen in Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen, ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPB/Ethylen Vinylacetat Copolymere, LDPE/Ethylen Acrylsäure Copolymere, LLDPE/Ethylen Vinyl acetat Copolymere, LLDPE/Ethylen Acrylsäure Copolymere und alternierend oder statistisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z. B. Polyamiden.

Kohlenwasserstoffharze (z. B. C₅—C₉) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z. B. Klebrigmacherharze) und Mischungen von Polyalkylenen und Stärke.
 Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α-methylstyrol).

6. Copolymere von Styrol oder α-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und methacrylat, Styrol-Malein-säureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol.

- 7. Pfropfcopolymere von Styrol oder α-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 6) genannten Copolymeren, wie sie z. B. als sogenannte ABS—, MBS—, ASA— oder AES-Polymere bekannt sind.
- 8. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chlorsulfoniertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.
- 9. Polymere, die sich von aß-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylat schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
- 10. Copolymere der unter 9) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.
- 11. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyaliylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.
- 12. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.
- 13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
- 14. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
- 15. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.
- 16. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").
- 17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.
- 18. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.
- 19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.
- 20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
- 21. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.

- 22. Trocknende und nicht-trocknende Alkydharze.
- 23. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.
- 24. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyester-acrylaten.
- 25. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
- 26. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z. B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.
- 27. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelten Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und Derivate.
- 28. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA

6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.

29. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse, oder Öle, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z. B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate), sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z. B. als Spinnpräparationen Anwendung finden, sowie deren wäßrige Emulsionen.

30. Wäßrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z. B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Bevorzugte organische Materialien sind Polymere, z. B. synthetische Polymere, insbesondere thermoplastische Polymere. Besonders bevorzugt sind Polyolefine und Polyurethane. Bevorzugte Polyolefine sind beispielsweise Polypropylen oder Polyethylen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen dienen ebenfalls der Polyurethanherstellung, insbesondere der Herstellung von Polyurethanweichschäumen. Dabei sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und die aus ihnen hergestellten Produkte wirksam gegen Abbau geschützt. Insbesondere die Kernverbrennung (scorching) bei der Schaumherstellung wird vermieden.

Die Polyurethane werden beispielsweise durch Umsetzung von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen, die endständige Hydroxylgruppen enthalten, mit aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten erhalten.

Polyether mit endständigen Hydroxylgruppen sind bekannt und werden z. B. durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF3, oder durch Anlagerung dieser Epoxide, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) und -(1,2), Trimethylolpropan, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Ethanolamin oder Ethylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyether kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch durch Vinylpolymerisate modifizierte Polyether, wie sie z. B. durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart von Polyethern entstehen, sind geeignet, ebenso OH-Gruppen aufweisende Polybutadiene.

Diese Verbindungen haben in der Regel Molekulargewichte von 400—10 000. Es sind Polyhydroxylverbindungen, insbesondere zwei bis acht Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 800 bis 10 000, vorzugsweise 1000 bis 6000, z. B. mindestens zwei, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Polyether, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind.

Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen enthaltend mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome, insbesondere mit einem Molekulargewicht von 400-10 000, eingesetzt werden.

Als Polyisocyanate kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, beispielsweise Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3-und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 2,4-und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylendiisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate, perchlonerte Arylpolyisocyanate, Carbodiimidgruppen aufweisende Polyisocyanate, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, acylierte Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen, und polymere Fettsäurereste enthaltende Polyisocyanate.

Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanatherstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2.4- und 2.6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI"), und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate").

Besonders hervorzuheben ist die Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen gegen thermischen und oxidativen Abbau, vor allem bei thermischer Belastung, wie sie bei der Verarbeitung von Thermoplasten auftritt. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind daher hervorragend als Verarbeitungsstabilisatoren einzusetzen.

Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formel (1) dem zu stabilisierenden Material in Mengen von 0,0005 bis 5%, insbesondere 0,001 bis 2%, beispielsweise 0,01 bis 2%, zugesetzt, bezogen auf das Gewicht des zu stabilisierenden organischen Materials.

Zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (1) können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere Costabilisatoren enthalten, wie beispielsweise die folgenden:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(\alpha-Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-heptadec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyl-tridec-1'-yl)-phenol und Mischungen davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-me-

10

15

25

55

65

thylphenol, 2,4-Di-octylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-

(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

- 1.5. Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-methylbenzyl)-4-nonylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenol), 1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenol), 3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl]-terepht-halat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan.
- 1.6. O-, N- und S-Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-di-thioterephthalat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoacetat.
- 1.7. Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Dioctadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat, Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.
- 1.8. Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.
- 1.9. Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.10. Benzylphosphonate, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, Ca-Salz des 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-

monoethylesters.

- 1.11. Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N—(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.
- 1.12. Ester der β-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N.N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.13. Ester der β-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-{2.2.2}-octan.

1.14. Ester der β-(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-{2.2.2}-octan.

1.15. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxy)ethyl-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylol-propan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

1.16. Amide der β-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N' -Bis-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethy-

lendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Di-tertbutyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, -tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-[2'-Hydroxy-2-(5' 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5' -Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α-dimethylbenzyl)-2' -hydroxyphenyl)-benztriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2' -hydroxy-2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylet-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)-phenyl)-5-chlor-benztriazol, hyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2' -hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5 '-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benztriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benztriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl-benztriazol, 2,2'-Methylenbis [4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benztriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benztriazol mit Polyethylenglycol 300;

[R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂-

10

mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benztriazol-2-yl-phenyl.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-,

4-Benzyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-'1-hydroxybenzoesäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

2.4. Acrylate, wie z. B. α-Cyan-β,β-diphenylacrylsäure-ethylester bzw. isooctylester, α-Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α-Cyano-β-methyl-p-methoxy zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α-Carbomethoxy-p-methoxy-p

hoxy-zimtsäure-methylester, N - (\beta-Carbomethoxy-\beta-cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2-Thio-bis-[4-(1,1,3,3 tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1 oder der 1:2 Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butyl-benzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch behinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperi-Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butantetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperi-Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)athan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-athan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

2.7. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4.4 -Di-octyloxy-oxanilid, 2.2 -Di-octyloxy-5.5-di-tertbutyl-oxanilid, 2.2'-Di-do-decyloxy-5.5' di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2' -ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy-sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1

thylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

3. Metalldesaktivatoren, wie z. B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicycloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylami-no-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

10

15

45

4. Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyldialkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tritert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tritert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-ditert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z. B. Ester der β-Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl-oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2 Mercaptobenzimidazols, Zinkdibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerytrit-tetrakis-(β-dodecylmercapto)-propionat.

6. Polyamidstabilisatoren, wie z. B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

8. Nukleierungsmittel, wie z. B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaoliń, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit.

10. Sonstige Zusätze, wie z. B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

Die Costabilisatoren werden beispielsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht des zu stabilisierenden Materials, zugesetzt.

Die Einarbeitung der Verbindungen der Formel (1) sowie gegebenenfalls weiterer Additive in das polymere, organische Material erfolgt nach bekannten Methoden, beispielsweise vor oder während der Formgebung oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das polymere, organische Material, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels. Die Verbindungen der Formel (1) können auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien zugesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel (1) können auch vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.

Die Verbindungen der Formel (1) können in reiner Form oder in Wachsen, Ölen oder Polymeren verkapselt in das zu stabilisierende Material eingearbeitet werden.

Die Verbindungen der Formel (1) können auch auf das zu stabilisierende Polymer aufgesprüht werden. Sie sind in der Lage, andere Zusätze (z. B. die oben angegebenen herkömmlichen Additive) bzw. deren Schmelzen zu verdünnen, so daß sie auch zusammen mit diesen Zusätzen auf das zu stabilisierende Polymer aufgesprüht werden können. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe durch Aufsprühen während der Desaktivierung der Polymerisationskatalysatoren, wobei z. B. der zur Desaktivierung verwendete Dampf zum Versprühen verwendet werden kann.

Bei kugelförmig polymerisierten Polyolefinen kann es z. B. vorteilhaft sein, die Verbindungen der Formel (1), gegebenenfalls zusammen mit anderen Additiven, durch Aufsprühen zu applizieren.

Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z. B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitte.

Bei der Herstellung von Polyurethanen können zusätzlich als Treibmittel Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen zugesetzt werden. Als organische Treibmittel kommen z. B. Aceton, Ethylacetat, halogensubstituierte Alkane, wie Methylenchlorid, Chloroform, Ethylidenchlorid, Vinylidenchlorid, Monofluortrichlormethan, Chlorofiluormethan, Dichlordifluormethan, ferner Butan, Hexan, Heptan oder Diethylether in Frage. Eine Treibwirkung kann auch durch Zusatz von Verbindungen, die sich bei Temperaturen über Raumtemperatur unter Abspaltung von Gasen, beispielsweise von Stickstoff, zersetzen, z. B. Azoverbindungen wie Azoisobuttersäurenitril, erzielt werden.

Die Herstellung von Polyurethanen wird zweckmäßig in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren durchgeführt. Als solche werden an sich bekannte Katalysatoren verwendet, wie z. B. tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethyl-piperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N-Diethylbenzylamin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol

und 2-Methylimidazol, ferner an sich bekannte Mannichbasen aus sekundären Aminen, wie Dimethylamin, und Aldehyden, vorzugsweise Formaldehyd, oder Ketonen wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon und Phenolen, wie Phenol, Nonylphenol oder Bisphenol.

Gegenüber Isocyanatgruppen aktive Wasserstoffatome aufweisende tertiäre Amine als Katalysatoren sind z. B. Triethanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyl-diethanolamin, N,N-Dimethyl-ethanolamin, sowie deren Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden, wie Propylenoxid und/oder Ethylenoxid.

Als weitere Katalysatoren kommen ferner Silaamine mit Kohlenstoff-Silizium-Bindungen in Frage, wie z. B. 2,2,4-Trimethyl-2-silamorpholin und 1,3-Diethylaminomethyl-tetramethyl-disiloxan, ferner stickstoffhaltige Basen, wie Tetraalkylammoniumhydroxide, ferner Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid, Alkaliphenolate, wie Natriumphenolat oder Alkalialkoholate, wie Natriummethylat, oder Hexahydrotriazine, ferner organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, z. B. Zinn(II)-salze von Carbonsäure wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z. B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat. Selbstverständlich können alle obengenannten Katalysatoren als Gemische eingesetzt werden.

Gegebenenfalls sind weitere an sich bekannte Zusatzstoffe, wie z. B. oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, vorhanden.

Als Emulgatoren kommen z. B. die Natriumsalze von Ricinusölsulfonaten oder Salze von Fettsäuren mit Aminen, wie ölsaures Diethylamin oder stearinsaures Diethanolamin in Frage. Auch Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethandisulfonsäure, oder von Fettsäuren, wie Ricinolsäure, oder von polymeren Fettsäuren, können als oberflächenaktive Zusatzstoffe verwendet werden.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist.

Als weitere Zusatzstoffe können ferner auch Reaktionsverzögerer, z. B. sauer reagierende Stoffe, wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art, wie Paraffine oder Fettalkohole, oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe und Flammschutzmittel der an sich bekannten Art, z. B. Tris-chlorethylphosphat, Trikresylphosphat oder Ammoniumphosphat und -polyphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe, wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlämmkreide, in den Zusammensetzungen vorhanden sein.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls vorhandenen oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind dem Fachmann wohlbekannt.

Die Polyurethanstoffe können in an sich in beliebiger Form, wie beispielsweise in Form von Fasern, hergestellt werden. Bevorzugt aber werden Schaumstoffe hergestellt, wobei bei geeigneter Wahl der Komponenten entweder elastische oder starre Schaumstoffe bzw. auch alle zwischen diesen Extremen liegenden Produkte erhalten werden.

Polyurethanschaumstoffe werden bevorzugt aus flüssigen Ausgangskomponenten hergestellt, wobei die miteinander umzusetzenden Ausgangsmaterialien entweder in einem Einstufenverfahren zusammengemischt werden oder aber zunächst ein NCO-Gruppen aufweisendes Voraddukt aus einem Polyol und einem Überschuß an Polyisocyanat hergestellt wird, das dann, z. B. durch Reaktion mit Wasser, verschäumt wird.

Die Reaktionskomponenten werden nach dem bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, welche dem Fachmann gut bekannt sind.

Bei der Schaumstoffherstellung wird die Verschäumung oft in Formen durchgeführt. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z. B. Aluminium, oder Kunststoff, z. B. Epoxidharz, in Frage. In der Form schäumt das schaumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist, es kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Man kann in diesem Zusammenhang so vorgehen, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Man kann aber auch so arbeiten, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letztgenannten Fall wird somit unter "overcharging" gearbeitet.

Bei der Formverschäumung werden vielfach an sich bekannte "äußere Trennmittel", wie Siliconöle, mitverwendet. Man kann aber auch sogenannte "innere Trennmittel", gegebenenfalls im Gemisch mit äußeren Trennmitteln, verwenden.

Es lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen. Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

Es können auch flexible, semiflexible oder harte Polyurethanschaumstoffe hergestellt werden. Sie finden die an sich bekannte Verwendung für derartige Produkte, z. B. als Matratzen und Polsterungsmaterial in der Möbelund Automobilindustrie, ferner zur Herstellung von Armaturen, wie sie in der Automobilindustrie angewendet werden und schließlich als Dämmittel und Mittel zur Wärme- bzw. Kälteisolierung, z. B. im Bausektor oder in der Kühlmöbelindustrie oder in der Textilindustrie z. B. als Achselstücke.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man diesem minde-

stens eine Verbindung der Formel (1) einverleibt oder auf dieses aufbringt.

Wie bereits hervorgehoben, werden die erfindungsgemäßen Verbindungen ebenfalls besonders vorteilhaft als Stabilisatoren in Polyolefinen eingesetzt, vor allem als Thermostabilisatoren. Ausgezeichnete Stabilisierung wird z. B. dann erhalten, wenn man sie in Kombination mit organischen Phosphiten oder Phosphoniten einsetzt. Dabei weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen den Vorteil auf, daß sie bereits in außerordentlich geringen Mengen wirksam sind. Sie werden z. B. in Mengen von 0,001 bis 0,015, insbesondere 0,0001 bis 0,008 Gew.-% bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. Das organische Phosphit oder Phosphonit wird zweckmäßig in einer Menge von 0,01 bis 2, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. Als organische Phosphite bzw. Phosphonite werden vorzugsweise solche eingesetzt, wie sie in der deutschen Patentanmeldung P 42 02 276.2 beschrieben sind. Siehe dort insbesondere die Patentansprüche, die Beispiele sowie die Seiten 5, letzter Absatz bis Seite 11. Besonders zweckmäßige Phosphite und Phosphonite sind auch Punkt 4 der obigen Auslistung von Costabilisatoren zu entnehmen.

10

30

35

40

45

60

65

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind neue Verbindungen der Formel (1),

$$\begin{bmatrix} R_2 & R_{10} & R_{10} \\ R_3 & R_5 & R_7 & R_8 \end{bmatrix}$$
 (1)

worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{25} -Alkyl, C_7-C_9 -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch C_1-C_4 -Alkyl substituiertes $C_5-C_8-C_9$ -Cycloalkyl; C_1-C_{18} -Alkoxy, Hydroxy, C_1-C_{25} -Alkanoyloxy, C_3-C_{25} -Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyloxy; C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen, worin R_{16} Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl bedeutet, oder ferner die Reste R_2 und R_3 oder die Reste R_4 und R_5 zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, R_4 zusätzlich $-(CH_2)_n-COR_{11}$ darstellt, worin n 0, 1 oder 2 ist, R_{11} Hydroxy,

C₁-C₁₈-Alkoxy oder

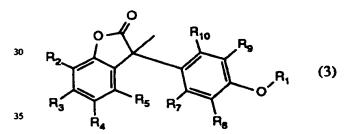
bedeutet, R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $C_1 - C_{18}$ -Alkyl darstellen, M ein r-wertiges Metallkation ist und r 1, 2 oder 3 bedeutet, R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl oder $C_1 - C_4$ -Alkoxy bedeuten, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} Wasserstoff ist, und wenn R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2)

bedeutet, worin R₂, R₈ und R₉ die obige Bedeutung haben und R₁ wie unten für m = 1 angegeben definiert ist-und R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder Phenyl darstellen, m 1 oder 2 bedeutet, und

wenn m 1 ist, R_1 Wasserstoff, $C_1 - C_{25}$ -Alkanoyl, $C_3 - C_{25}$ -Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder

N-R₁₆

unterbrochenes $C_3 - C_{25}$ -Alkanoyl; $C_6 - C_9$ -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl oder durch $C_1 - C_{12}$ -Alkyl substituiertes Benzoyl darstellt, R_{16} die obige Bedeutung hat und R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)



bedeutet, worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} die obige Bedeutung haben, und wenn m 2 ist,

R₁ —C-R₁₇-C-

bedeutet, worin R₁₇ eine direkte Bindung, C₁ — C₁₈-Alkylen, durch Sauerstoff, Schwefel oder

50 N-R₁₆

40

45

60

65

unterbrochenes C_2-C_{18} -Alkylen; C_2-C_{18} -Alkenylen, C_2-C_{20} -Alkyliden, C_7-C_{20} -Phenylalkyliden, C_5-C_8 -Cycloalkylen, C_7-C_8 -Bicycloalkylen oder Phenylen darstellt, R_{16} die obige Bedeutung hat und R_6 Wasserstoff bedeutet, wobei die Verbindungen der Formel (4) bis (8),

40

55

worin X Wasserstoff oder Acetyl bedeutet, ausgeschlossen sind.

Bevorzugte Gruppen von neuen Verbindungen der Formel (1) entsprechen den in den oben für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ausgedrückten Bevorzugungen.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (1), worin R3 und R5 Wasserstoff bedeuten und mindestens einer der Reste R2 und R4 von Wasserstoff verschieden ist.

Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel (1), worin, wenn m 1 ist, R₁ C₅-C₂₅-Alkanoyi, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyl; C_5-C_8 -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyl darstellt und R_{16} die obige Bedeutung hat.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin R₂ Wasserstoff oder C₁—C₁₄-Alkyl bedeutet, R₃ und R₅ Wasserstoff darstellen, R₄ Wasserstoff, Hydroxy, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy oder —(CH₂)_n—COR₁₁ bedeutet, worin n 2 ist und R₁₁ Hydroxy darstellt, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Alkoxy bedeuten, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R₇, R₈, R₉ oder R₁₀ Wasserstoff ist, m 1 ist und R₁ Wasserstoff, C₁—C₁₈-Alkanoyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C₃—C₈-Alkanoyl; oder C₃—C₄-Alkenoyl bedeutet und R₆ Wasserstoff oder einem Rest der Formel (3)

darstellt, worin R1, R2, R3, R4, R5, R7, R8, R9 und R10 die obige Bedeutung haben.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (1), worin R_2 Wasserstoff oder C_1-C_{14} -Alkyl bedeutet, R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl ist, R_8 und R_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeuten, m 1 ist und R_1 C_1-C_{10} -Alkanoyl oder C_1-C_4 -Alkenoyl darstellt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden. Beispielsweise, und dies ist bevorzugt, wird ein Phenol der Formel (9).

10
$$R_2$$
HOOC
HOOC
 R_{10}
 R_{10}

20

35

40

worin R₂, R₃, R₄ und R₅ die angegebenen Bedeutungen haben, mit einer am Phenylring substituierten 4-Hydroxymandelsäure der Formel (10), worin R₇, R₈, R₉ und R₁₀ die angegebenen Bedeutungen haben, bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 130 bis 200°C in der Schmelze oder in einem Lösungsmittel gegebenenfalls unter leichtem Vakuum, umgesetzt. Bevorzugt wird die Reaktion in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Essigsäure oder Ameisensäure in einem Temperaturbereich von 50 bis 130°C durchgeführt. Die Reaktion kann durch Zusatz einer Säure wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Methansulfonsäure katalysiert werden. Die Umsetzung kann z. B. in der Weise durchgeführt werden, wie sie in den in der Beschreibungseinleitung angegebenen Literaturstellen beschrieben ist.

Die am Phenylring substituierten 4-Hydroxymandelsäuren sind in der Literatur bekannt oder können beispielsweise gemäß W. Bradley et al, J. Chem. Soc. 1956, 1622; EP-A-146 269 oder DE 29 44 295 in analoger Weise hergestellt werden.

Die Phenole der Formel (9) sind ebenfalls bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden.

$$HO \longrightarrow \begin{array}{c} R_2 \\ R_{12} \\ R_{13} \end{array} OH$$
 (13)

Bisphenolverbindungen der Formel (13) können gemäß Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 6/Ic, 1030, hergestellt werden.

Die durch diese Umsetzung erhaltenen Phenole der Formel (1), worin R_1 Wasserstoff bedeutet, können nach allgemein bekannten Veresterungsmethoden, z. B. gemäß Organikum 1986, Seite 402 – 408, beispielsweise durch Acylierung mit einem Säurechlorid oder Säureanhydrid der Formel R_1^1 Cl bzw. R_1^1 – $O-R_1^1$, worin R_1^1 für R_1 mit Ausnahme von Wasserstoff steht, verestert werden.

55
$$R_2$$
 R_3
 R_4
 R_5
 R_7
 R_8
 R_8
 R_7
 R_8
 R_8

Die Dimerisierung der Verbindungen der Formel (11) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1), worin R6 eine Gruppe der Formel (3) ist [Verbindungen der Formel (12)] erfolgt durch Oxidation mit beispiels-

weise Jod unter basischen Bedingungen in einem organischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Als Base eignet sich besonders Natriumethylat, als Lösungsmittel Ethanol und Diethylether.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1: Herstellung von 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-hydroxyphenyl)benzofuran-2-on (Verbindung (101), Tabelle 1)

Ein Gemisch von 103,2 g (0,50 Mol) 2,4-Di-tert-butylphenol und 102,4 g (0,55 Mol) 4-Hydroxymandelsäure Monohydrat in 100 ml Essigsäure wird unter Stickstoffatmosphäre während 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit 140 ml 50% wäßriger Essigsäure verdünnt, abgekühlt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wird mit weiteren 200 ml 50% wäßriger Essigsäure gewaschen und anschließend getrocknet. Es resultieren 95,9 g (57%) 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-hydroxyphenyl)benzofuran-2-on, Smp. 187—190°C (Verbindung (101), Tabelle 1).

Beispiel 2: Herstellung von 3-(3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on (Verbindung (107), Tabelle 1).

Zu einer unter Stickstoff bei 95°C gerührten Mischung von 154,8 (0,75 Mol) 2,4-Di-tert-butylphenol und 98,1g (0,50 Mol) 3,5-Dimethyl-4-hydroxymandelsäure in 500 ml Essigsäure werden 1,5 ml (23 mMol) Methansulfonsäure gegeben. Nach ca. 4 Minuten beginnt die Kristallisation des Produkts in Form von feinen, weißen Kristallen. Das Reaktionsgemisch wird noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht, anschließend auf ca. 15°C abgekühlt und das ausgefallene Produkt abfiltriert. Der Rückstand wird mit 250 ml Essigsäure und mit 1500 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen resultieren 161,5 g (88%) 3-(3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, Smp. 225—228°C (Verbindung (107), Tabelle 1).

In Analogie zu Beispiel 2 werden aus den entsprechenden Phenolen und Mandelsäuren die Verbindungen (102), (103), (104), (105), (106), (108), (116), (126), (128), (130), (131), (132) und (134) hergestellt.

Vorschrift zur Herstellung substituierter 4-Hydroxy-mandelsäuren: 0,30 Mol Ausgangsphenol werden in 150 ml 2N Natriumhydroxid-Lösung unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Nach Abkühlen auf +5°C werden 4,8 g (0,12 Mol) Natriumhydroxid und 13,3 ml (0,12 Mol) 50%wäßrige Glyoxylsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch während 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach jeweils 4 Stunden werden zweimal weitere 0,12 Mol Natriumhydroxid und Glyoxylsäure zugegeben (total 0,36 Mol). Das Reaktionsgemisch wird anschließend noch 12 Stunden gerührt, dann mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert und mit zweimal 75 ml Petrolether gewaschen. Die wäßrige Phase wird nun mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und mit Ether mehrmals extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Es werden so die folgenden Produkte erhalten: 3,5-Dimethyl-4-hydroxy-mandelsäure, Smp. 132—135°C, Ausbeute 85%; 4-Hydroxy-3-methylmandelsäure, Smp. 115—120°C, Ausbeute 55%; 4-Hydroxy-3-tert-butyl-mandelsäure, Smp. 156—158°C, Ausbeute 26%; 3-Isopropyl-4-hydroxy-2-methyl-mandelsäure, Smp. 114—119°C, Ausbeute 20%; 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-mandelsäure, Smp. 177—180°C, Ausbeute 45%; und 3-Methyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-mandelsäure, Smp. 178—141°C, Ausbeute 50%.

Beispiel 3: Herstellung von 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on (Verbindung (109), Tabelle 1)

40

55

Zu einer unter Stickstoffatmosphäre bei 105°C gerührten Suspension von 183,3 g (0,50 Mol) 3-(3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on (Verbindung (107), Tabelle 1, Beispiel 2) in 250 ml Xylol und 0,5 ml (7,7 mMol) Methansulfonsäure werden während ca. 10 Minuten 53,6 g (0,53 Mol) Essigsäureanhydrid zugetropft. Das klare, farblose Reaktionsgemisch wird unter leichtem Vakuum bei ca. 170°C eingeengt. Der Rückstand wird vorsichtig mit 500 ml 1-Butanol versetzt und mit Eis/Wasser abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird filtriert, mit 100 ml 1-Butanol gewaschen. Nach der Trocknung werden 197,6 g (97%) 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, Smp. 165—166°C (Verbindung (109), Tabelle 1) erhalten.

In Analogie zu Beispiel 3 werden aus der Verbindung (101) und (131) die Verbindung (120) beziehungsweise die Verbindung (133) hergestellt.

Beispiel 4: Herstellung von 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on (Verbindung (110), Tabelle 1).

Zu einer unter Stickstoffatmosphäre bei 95°C gerührten Suspension von 274,5 g (0,75 Mol) 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on (Verbindung (107), Tabelle 1, Beispiel 2) in 600 ml Xylol und 7,5 ml (115,7 mMol) Methansulfonsäure werden während 25 Minuten 180,1g (1,49 Mol) Pivaloylchlorid zugetropft. Das klare, homogene Reaktionsgemisch wird anschließend noch 2,5 Stunden am Rückfluß gekocht und dann unter leichtem Vakuum eingeengt. In den flüssigen, etwa 170°C warmen Rückstand werden vorsichtig durch den Kühler 50 ml 1-Butanol und 600 ml Methanol gegossen und mit Eis/Wasser gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird filtriert und mit 350 ml kaltem Methanol gewaschen. Nach der Trocknung werden 311,9 g (92%) 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, Smp. 140—142°C erhalten (Verbindung (110), Tabelle 1).

In Analogie zu Beispiel 4 werden aus den entsprechenden Phenolen und Säurehalogeniden die Verbindungen

(111), (112), (113), (114), (115), (117), (118), (119), (121), (122), (123), (124), (125) und (129) hergestellt.

5

Beispiel 5: Herstellung von Bis-3,3'-[3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on]
(Verbindung 127), Tabelle 1)

Zu einer Natriumethylat-Lösung, hergestellt durch Zugabe von 0,92 g (40 mMol) Natrium in 80 ml absolutem Ethanol, werden unter Stickstoffatmosphäre 18,02 g (40 mMol) 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-ditert-butyl-benzofuran-2-on (Verbindung (110), Beispiel 4) zugegeben. Anschließend wird bei Raumtemperatur während ca. 10 Minuten eine Lösung von 5,08 g (20 mMol) Jod in 50 ml Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 5 Minuten nachgerührt, anschließend mit 1,0 g (5,3 mMol) Natriumpyrosulfit versetzt und mit 400 ml Wasser verdünnt. Der entstandene Niederschlag wird mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen werden abgetrennt, mit Wasser gewaschen, vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Kristallisation des Rückstandes aus Ethanol/Methylenchlorid liefert 16,8 g (93%) des Bis-3,3'-{3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxy-phenyl)-5,7-di-tert butyl-benzofuran-2-ons}. Smp. 268-270°C (Verbindung (127), Tabelle 1).

Tabelle 1

20	Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
25	101	H ₃ C CH ₃ O C H	187-190	78,07 7,74	57
30 35		н _з с-с-сн _з сн _з		78,04 7,84	
40	102	H ₃ C, CH ₃ O H CH ₃ CH ₃ C OH CH ₃ CH ₃ C	180-183	78,38 8,01 78,26 8,02	55
50	103	H ₃ C, CH ₃ O H* CH ₃ CH ₃ CH ₃ OH OH CH ₃ C CH ₃ OH	191-201 (Zers.)	Charakterisiert durch 1 H-NMR in CDCl ₃ 3 3 3 4 $^$	67
60	104	H ₃ C, CH ₃ O H CH ₃ H ₃ C - C - CH ₃ H ₃ C CH CH ₃	186-189	79,15 8,69 79,11 8,91	54

DE 43 16 611 A1

Nr.	Verbindung	Smp.	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)	<u> </u> -
105	H ₃ C · C · CH ₃ CH ₃ CH ₃	186-189	77,39 7,14 77,36 7,18	54	10
106	H ₃ C - C - CH ₃ CH ₃ CH ₃	211-215	77,75 7,46 77,82 7,47	65	20
107	H ₃ C, CH ₃ O H H ₃ C, CH ₃ O H CH ₃ O H CH ₃ O H CH ₃ O H	225-228	78,65 8,25 78,68 8,38	88	* 30 35
108	n-H _{2s} C ₁₂ CH ₃ O H* CH ₃ OH	Oel	Charakterisiert durch 1 H-NMR in CDCl $_3$ δ (H*) = 4,69 und 4 ,70 ppm (Diastereomeren-Gernisch)	46	40 45

DE 43 16 611 A1

	Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
10	109	H ₃ C CH ₃ O H CH ₃ O H H ₃ C CH ₃ O CH ₃	165-166	76,44 7,90 76,37 7,91	97
20	110	H ₃ C CH ₃ O H CH ₃ O CH ₃ H ₃ C CH ₃ O CH ₃ CH ₃ O CH ₃ H ₃ C CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃	140-142	77,30 8,50 77,34 8,72	92
30	111	H ₃ C, CH ₃ O, O, H, CH ₃ O, H, CH ₃ O, CH ₃ O	a) Harz	78,01 9,00 77,90 9,01 a) Die verwendete Octansäure ist ein Isomerengemisch	95
45	112	H ₃ C, CH ₃ O - 0 H CH ₃ O CH ₃ H ₃ C - C - CH ₃ CH ₃ CH ₃ H ₃ C CH ₃ CH ₃	Harz	78,42 9,29 78,28 9,27	96

DE 43 16 611 A1

Nr.	Verbindung	Smp.	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)	
113	H ₃ C, CH ₃ O O H * CH ₃ O H ₃ C' N-C ₁₁ H ₂₃ H ₃ C CH ₃ CH ₃ CH ₃ O CH ₃	Oel	Charakterisiert durch H-NMR in CDCl ₃ δ (H*) = 4,75 ppm	87	10
114	H ₃ C, CH ₃ O, O, H* CH ₃ O, CH ₃ O, C', h-C ₁ , H ₃ s. H ₃ C - C - CH ₃ CH ₃ CH ₃ O, C', h-C ₁ , H ₃ s. CH ₃ O, C', h-C ₁ , H ₃ s.	Oel	Charakterisiert durch H-NMR in CDCl ₃ δ (H*) = 4,75 ppm	.58	- 25
115	H ₃ C CH ₃ O H CH ₃ O H CH ₃ O H CH ₃ O CH ₂ OCH ₃ CH ₃	142-145	73,95 7,81 73,92 8,01	45	* 30 35
116	H ₃ C CH ₃ O P H CH ₃ H ₃ C CH ₂ CH ₃ HOOC CH ₂ CH ₃	175-189	72,23 6,85 72,56 7,13	30	40

DE 43 16 611 A1

10					(%)
15	117	H ₃ C-C-CH ₃ CH ₃	119-121	76,11 7,67 76,21 7,59	82
20	118	H ₃ C CH ₃	143-145	76,44 7,90 76,65 7,85	79
35	119	CH ₃ O O H * CH ₃ O CH ₃ H ₂₅ C ₁₂ CH ₃	Oel	Charakterisiert durch 1 H-NMR in CDCl ₃ δ (H*) = 4,74 und 4,75 ppm (Diastereomeren-Gemisch)	70
40	120	H ₃ C CH ₃ O W H H ₃ C C CH ₃ CH ₃ CH ₃	163-165	75,76 7,42 75,74 7,49	85

DE 43 16 611 A1

Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)	
121	H ₃ C CH ₃ O H CH ₃ CH	136-142	76,74 8,11 76,77 8,31	73	1
122	H ₃ C CH ₃ O CH ₃ O CH ₃ H ₃ C CH ₃ CH	147-149	77,21 9,07 77,60 8,97	65	2
123	H ₃ C, CH ₃ O, W * CH ₃ H ₃ C, CH ₃ O, CH ₃ H ₃ C, CH ₃ O, CH ₃ CH ₃ H ₃ C, CH ₃ H ₃ C, CH ₃	188-190	Charakterisiert durch 1 H-NMR in CDCl ₃ 3 6 (H*) = 5,00 ppm	59	3 3
124	H ₃ C CH ₃ O P H CH ₃ O CH ₃	130-135	77,39 7,89 77,20 8,07	33	4:

DE 43 16 611 A1

	Nr.	Verbindung	Smp.	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)
10	125	H ₃ C CH ₃ O P H* CH ₃ O CH ₃ CH	168-179	Charakterisiert durch H-NMR in CDCl ₃ δ (H*) = 4,73 ppm	25
20	126	OCH, CH,	158-164	71,82 5,67 71,38 5,74	16.5
35	127	H ₃ C, CH ₃	268-270	77,47 8,30 77,49 8,38	93
45	128	OH CH ₃	221-226	71,10 5,22 70,90 5,33	15

DE 43 16 611 A1

Nr.	Verbindung	Smp.	C (%), H (%) (berechnet/gefunden)	Ausbeute (%)	
129	H ₃ C CH ₃	146-150	71,21 6,90 71,22 6,98	59	1
130	H ₃ C CH ₃ O CH ₃ H ₃ C C C CH ₃ OH OH CH ₃	157-160	74,97 7,66 74,92 7,72	50	2
131	H ₃ C CH ₃ O Q H CH ₃ H ₃ C CH ₃ O Q H CH ₃ OH H ₃ C CH ₃ O Q H CH ₃ O CH ₃ O CH ₃ CH ₃ O Q H CH ₃ O CH ₃ O CH ₃ CH ₃ O Q H CH ₃ O Q CH CH CH ₃ O Q CH CH CH ₃ O Q CH	215-222 (Zers.)	79,37 8,88 79,16 8,97	88	3
132	H ₃ C, CH ₃ O, H H ₃ C, CH ₃ O, H H ₃ C, CH ₃ O, H H ₃ C, CH ₃ O, CH ₃	173-175	79,96 9,77 79,77 9,41	21	45

	Nr.	Verbindung	Smp. (°C)	C (%), H (% (berechnet/gefu		Ausbeute (%)
10	133	H ₃ C CH ₃ O O H CH ₃ III H ₃ C C CH ₃ CH ₃ CH ₃ C C C C CH ₃ CH ₃ C C C C CH ₃ CH ₃ C C C C C CH ₃ CH ₃ C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	Harz		50 49	74
20	134	OH CH ₃	221-226		22	15

Beispiel 6: Stabilisierung von Polypropylen bei Mehrfachextrusion

1,3 kg Polypropylenpulver (Profax 6501), das mit 0,025% Irganox® 1076 (3-{3,5-di-tertbutyl-4-hydroxyphenyl]propionsäure-n-octadecylester) vorstabilisiert wurde (mit einem bei 230°C und mit 2,16 kg gemessenen Schmelzindex von 3,2), werden gemischt mit 0,05% Irganox® 1010 (Pentaerythrit-tetrakis-{3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat), 0,05% Calciumstearat, 0,03% Dihydrotalcit (DHT 4A®, Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.[Mg4,5Al2(OH);3CO3·3,5H2O]) und 0,015% Verbindung aus Tabelle 1. Diese Mischung wird in einem Extruder mit einem Zylinderdurchmesser von 20 mm und einer Länge von 400 mm mit 100 Umdrehungen pro Minute extrudiert, wobei die 3 Heizzonen auf die folgenden Temperaturen eingestellt werden: 260°C, 270°C und 280°C. Das Extrudat wird zur Kühlung durch ein Wasserbad gezogen und anschließend granuliert. Dieses Granulat wird wiederholt extrudiert. Nach 3 Extrusionen wird der Schmelzindex gemessen (bei 230°C mit 2,16 kg). Große Zunahme des Schmelzindex bedeutet starken Kettenabbau, also schlechte Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

45			
43	Verbindung aus Tabelle 1	Schmelzindex nach 3 Extrusionen	
	_	20,0	
50	110	6,4	
	112	6,7	
	117	5,7	
	118	5,7	
55	119	6,7	
	121	5,8	
	122	6,0	

30

Beispiel 7: Stabilisierung von Polyethylen während der Verarbeitung

100 Teile Polyethylenpulver (Lupolen® 5260 Z) werden mit 0,05 Teilen Pentaerythrittetrakis-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] 0,05 Teilen Tris-(2,4-di-tert-butyl-phenyl)-phosphit und 0,05 Teilen Verbindung aus Tabelle 1 gemischt und in einem Brabender Plastographen bei 220°C und 50 Umdrehungen pro Minute geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Im Verlauf der Knetzeit beginnt das Polymere nach längerer Konstanz zu vernetzen, was anhand der raschen Zunahme des Drehmoments festgestellt werden kann. In der Tabelle 3 ist die Zeit bis zur merklichen Zunahme des Drehmoments als Maß der Stabilisatorwirkung angegeben. Je länger diese Zeit ist, desto besser ist die Stabilisatorwirkung.

Tabelle 3

Verbindung aus Tabelle 1	Zeit bis zum Anstieg von Drehmoment (Min)	
_	9,0	5
110	18,0	
112	16.5	
117	21,0	
118	18,5	10
119	19,0	
121	23,0	
122	19,0	

Beispiel 8: Stabilisierung von thermoplastischen Elastomeren auf Styrolbasis

70 g Styrol-Butadien-Styrol (SBS, *Finapren 416) wird mit 0,25% des zu prüfenden Stabilisators aus Tabelle 1 in einem Brabender-Plastographen bei 200° C und 60 Umdrehungen pro Minute während 30 Minuten geknetet. Aus dem Verlauf der Drehmomentskurve wird die Induktionszeit ermittelt, d. h. die Knetzeit in Minuten bis zum Anstieg des Drehmoments um 1 Nm nach dem Drehmomentminimum. Große Zunahme der Induktionszeit bedeutet gute Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Verbindung aus Tabelle 1	Induktionszeit in Minuten	25
		-
-	5,0	•
109	12.1	<i>:</i>
110	12.0	÷ #
-10	12,0	4 30

Beispiel 9: Stabilisierung von Polybutadien-Kautschuk

70 g Polymer (Buna CB 529 C) wird mit 0,25% des zu prüfenden Stabilisators aus Tabelle 1 in einem Brabender-Plastographen bei 160°C und 60 Umdrehungen pro Minute während 30 Minuten geknetet. Aus dem Verlauf der Drehmomentskurve wird die Induktionszeit ermittelt, d. h. die Knetzeit in Minuten bis zum Anstieg des Drehmoments um 1 Nm nach dem Drehmomentminimum. Große Zunahme der Induktionszeit bedeutet gute Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5	40
Cabelle 5	40

Verbindung aus Tabelle	Induktionszeit in Minuten	Induktionszeit in Minuten			
_	4,0				
107	127,5	45			

Beispiel 10: Stabilisierung eines Polyether-Polyurethan Weichschaumes

In 157 g eines antioxidansfreien Polyether-Polyols, ©Lupranol 2045 (trifunktionelles Polyether-Polyol mit primären Hydroxylgruppen; Hydroxylzahl 35 mg KOH/g, Wassergehalt unter 0,1%, Säurezahl unter 0,1 mg KOH/g) werden 470 mg (0,3%, bezogen auf das Polyol) eines erfindungsgemäßen Stabilisatorgemisches (Tabelle 6) gelöst. Dazu werden 10,24 g einer Lösung aus 1,74 g TECOSTAB [Polysilicon der Firma Goldschmidt, DE], 0,48 g Diazabicyclooctan [Aminkatalysator] und 0,8 g Wasser gegeben und intensiv bei 100 U/Min während 60 Sekunden gerührt. Anschließend werden 3,2 g einer Lösung aus 0,32 g Zinnoctoat (Katalysator) in 2,9 g des obigen Polyols zugegeben und erneut intensiv während 60 Sek. bei 100 U/min. gerührt. Unmittelbar anschließend werden unter intensivem Rühren 98 g eines Isocyanats (©Lupranat T80 der Firma BASF; Toluylen-2,4-und -2,6-diisocyanatgemisch) hinzugefügt, und nach 6 Sek. in eine ausgekleidete Form gegossen. Die Exothermtemperatur während des Aufschäumens zu einem Schaumblock wird gemessen. Die Schaumblöcke werden 24 Stunden in einer Klimakammer bei 5°C abgekühlt und gelagert. Aus der Mitte der Blöcke werden 2 cm dicke Scheiben ausgesägt und aus diesen mittels eines Bohrwerkzeugs runde (zylinderförmige) Prüfmuster herausgeschnitten. Die Muster werden in einem Reagenzglas unter Luftzutritt bei 190°C in einem vorgeheizten Alu-Block-Thermostaten gealtert. An diesen Proben wird nach ASTM D-1925 die Vergilbung als Yellowness Index (YI) bestimmt. Je später die Vergilbung auftritt und je kleiner der Yellowness Index ist, desto besser ist die Stabilisierung. Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

65

Tabelle 6

	1	Yellowness Index nach Ofenalterung (0 bis 160 Min.)									
Stabilisatorgemisch	0	10	20	30	40	60	80	100	120	140	160
	-0,7	44	48	55	57	62					
0,24 % Verb. 109 plus 0,06 % AO1	-2	0	1,8	2,1	2,8	4,4	7,4	19	27	28	36
0,24 % Verb. 109 plus 0,06 % AO2	-2	-0,3	0,2	0,5	1,3	2,9	4	15	28	30	38
0,24 % Verb. 109 plus 0,06 % AO3	-1,9	-0,7	-0,2	1,3	1,7	3,9	12	28	34	36	43

30 AO1 ist ein Gemisch aus polyalkylierten Diphenylaminen ([®]Irganox 5057)

AO2 ist 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol) ([®]Santonox R)

AO3 ist 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol)

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

a) ein dem oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau unterworfenes organisches Material und

b) mindestens eine Verbindung der Formel (1),

$$\begin{bmatrix} R_2 & R_5 & R_{10} & R_9 \\ R_3 & R_5 & R_7 & R_8 \end{bmatrix}$$
 (1)

worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1 - C_{25}$ -Alkyl, $C_7 - C_9$ -Phenylalkyl, unsubstituiertes oder durch $C_1 - C_4$ -Alkyl substituiertes Phenyl, unsubstituiertes oder durch $C_1 - C_4$ -Alkyl substituiertes $C_5 - C_8 - C_9$ -Cycloalkyl; $C_1 - C_{18}$ -Alkoxy, Hydroxy $C_1 - C_{25}$ -Alkanoyloxy, $C_3 - C_{25}$ -Alkenoyloxy, durch Sauerstoff, Schwefel oder

10

15

20

25

35

40

45

50

60

unterbrochenes C₃—C₂₅-Alkanoyloxy; C₆—C₉-Cycloalkylcarbonyloxy, Benzoyloxy oder durch C₁—C₁₂-Alkyl substituiertes Benzoyloxy darstellen, worin R₁₆ Wasserstoff oder C₁—C₈-Alkyl bedeutet, oder ferner die Reste R₂ und R₃ oder die Reste R₄ und R₅ zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen Phenylring bilden, R₄ zusätzlich —(CH₂)_n—COR₁₁ darstellt, worin n 0, 1 oder 2 ist, R₁₁ Hydroxy,

$$[-0^{\circ} \frac{1}{r} M^{r+}],$$

C₁-C₁₈-Alkoxy oder

bedeutet, R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $C_1 - C_{18}$ -Alkyl darstellen, M ein r-wertiges Metallkation ist und r 1,2 oder 3 bedeutet, R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkyl oder $C_1 - C_4$ -Alkoxy bedeuten, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} Wasserstoff ist, und wenn R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 zusätzlich einen Rest der Formel (2)

15

30

35

40

55

$$R_{12} - C - R_{13}$$
 R_{8}
 $R_{12} - C - R_{13}$
 R_{13}
 R_{13}
 R_{14}
 R_{15}
 R_{15}

bedeutet, worin R_2 , R_8 und R_9 die obige Bedeutung haben und R_1 wie unten für m=1 angegeben definiert ist und R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder Phenyl darstellen, m 1 oder 2 bedeutet, und

wenn m 1 ist,

R₁ Wasserstoff, C₁ - C₂₅-Alkanoyl, C₃ - C₂₅-Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyl; C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyl darstellt, R_{16} die obige Bedeutung hat und R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)

bedeutet, worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} die obige Bedeutung haben, und wenn m 2 ist,

bedeutet, worin R₁₇ eine direkte Bindung, C₁-C₁₈-Alkylen, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes C_2-C_{18} -Alkylen; C_2-C_{18} -Alkenylen, C_2-C_{20} -Alkyliden, C_7-C_{20} -Phenylalkyliden, C_5-C_8 -Cycloalkylen, C_7-C_8 -Bicycloalkylen oder Phenylen darstellt, R_{16} die obige Bedeutung hat und R_6 Wasserstoff bedeutet.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_1g -Alkyl, Benzyl, Phenyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl, C_1-C_8 -Alkoxy, Hydroxy, C_1-C_{18} -Alkanoyloxy, C_3-C_{18} -Alkenoyloxy oder Benzoyloxy darstellen, R_4 zusätzlich $-(CH_2)_n$ -COR₁₁ bedeutet, und wenn m 1 ist, R_1 Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkanoyl,

C3-C18-Alkenoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

60

65

unterbrochenes $C_3 - C_{18}$ -Alkanoyl; $C_6 - C_9$ -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl oder durch $C_1 - C_8$ -Alkyl substituiertes Benzoyl darstellt, R_{16} die obige Bedeutung hat und wenn m 2 ist,

bedeutet, worin R₁₇ eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkylen, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes C_2-C_{12} -Alkylen; C_2-C_{12} -Alkenylen, C_2-C_{12} -Alkyliden, C_5-C_8 -Cycloalkylen oder Phenylen darstellt und R_{16} die obige Bedeutung hat.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin mindestens zwei der Reste R2, R3, R4 und R5 für Wasserstoff stehen.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, worin R3 und R5 Wasserstoff sind.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R_3 , R_5 , R_7 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl sind, R_2 Wasserstoff oder C_1-C_{18} -Alkyl bedeutet, R_4 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_8 -Alkoxy, Hydroxy oder $-(CH_2)_n-COR_{11}$ darstellt, worin n 0,1 oder 2 ist, R_{11} Hydroxy oder C_1-C_{12} -Alkoxy bedeutet, und wenn m 1 ist, R_1 Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkanoyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C_3-C_{18} -Alkanoyl; oder C_3-C_{18} -Alkenoyl bedeutet, und wenn m 2 ist,

darstellt, worin $R_{17}C_1-C_8$ -Alkylen, C_2-C_8 -Alkenylen, C_2-C_8 -Alkyliden, C_7-C_9 -Phenylalkyliden, Cyclohexylen oder Phenylen bedeutet.

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R_2 Wasserstoff oder C_1-C_{14} -Alkyl bedeutet, R_3 und R_5 Wasserstoff darstellen, R_4 Wasserstoff, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder $-(CH_2)_n-COR_{11}$ bedeutet, worin n 2 ist und R_{11} Hydroxy darstellt, R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeuten, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 oder R_{10} Wasserstoff ist, m 1 ist und R_1 Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkanoyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C_3-C_8 -Alkanoyl; oder C_3-C_4 -Alkenoyl bedeutet und R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)

$$R_{2}$$
 R_{3}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{7}
 R_{8}
 R_{8}
 R_{10}
 R_{9}
 R_{1}
 R_{10}
 R

darstellt, worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ die obige Bedeutung haben.

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R_2 Wasserstoff oder C_1-C_{14} -Alkyl bedeutet, R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl ist, R_8 und R_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeuten, m 1 ist und R_1 C_1-C_{10} -Alkanoyl oder C_3-C_4 -Alkenoyl darstellt.

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die Komponente a) ein synthetisches Polymer ist.

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die Komponente b) in einer Menge von 0,0005 bis 5% bezogen auf das Gewicht der Komponente a) vorliegt.

10. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, enthaltend zusätzlich ein organisches Phosphit oder Phosphonit.

11. Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel (1), wobei die Verbindungen der Formel (4) bis (8),

worin X Wasserstoff oder Acetyl bedeutet, ausgeschlossen sind.

12. Verbindungen gemäß Anspruch 11, worin R₃ und R₅ Wasserstoff bedeuten und mindestens einer der Reste R₂ und R₄ von Wasserstoff verschieden ist.

13. Verbindungen gemäß Anspruch 11, worin, wenn m 1 ist, R₁ C₅—C₂₅-Alkanoyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder

unterbrochenes C_3-C_{25} -Alkanoyl; C_6-C_9 -Cycloalkylcarbonyl, Benzoyl oder durch C_1-C_{12} -Alkyl substituiertes Benzoyl darstellt und R_{16} die obige Bedeutung hat.

14. Verbindungen gemäß Anspruch 11, worin R_2 Wasserstoff oder C_1-C_{14} -Alkyl bedeutet, R_3 und R_5 Wasserstoff darstellen, R_4 Wasserstoff, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy oder $(CH_2)_n-COR_{11}$ bedeutet, worin n 2 ist und R_{11} Hydroxy darstellt, R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeuten, mit der Bedingung, daß mindestens einer der Reste R_7 , R_8 , R_9 oder R_{10} Wasserstoff ist, m 1 ist und R_1 Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkanoyl, durch Sauerstoff unterbrochenes C_3-C_4 -Alkanoyl bedeutet und R_6 Wasserstoff oder einen Rest der Formel (3)

65

55

5

. 45

darstellt, worin R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₇, R₈, R₉ und R₁₀ die obige Bedeutung haben.

15. Verbindungen gemäß Anspruch 11, worin R_2 Wasserstoff oder C_1-C_{14} -Alkyl bedeutet, R_3 , R_5 , R_6 , R_7 und R_{10} Wasserstoff sind, R_4 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl ist, R_8 und R_9 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeuten, m 1 ist und R_1 C_1-C_{10} -Alkanoyl oder C_3-C_4 -Alkenoyl darstellt.

16. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel (1) als Stabilisatoren für organische Materialien gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau.

17. Verfahren zum Stabilisieren eines organischen Materials gegen oxidativen, thermischen oder lichtinduzierten Abbau, dadurch gekennzeichnet, daß man diesem mindestens eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel (1) einverleibt oder auf dieses aufbringt.